

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ Offenlegungsschrift
①⑪ DE 3642794 A1

⑤① Int. Cl. 4:
A61 K 7/42
A 61 K 7/027
// C09C 1/04,1/36

②① Aktenzeichen: P 36 42 794.2
②② Anmeldetag: 15.12.86
④③ Offenlegungstag: 19. 6. 87

Behördeneigentum

DE 3642794 A1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
18.12.85 JP. P284579/85

⑦① Anmelder:
Kao Corp., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:
Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:
Iwaya, Katsumasa, Oyama, Tochigi, JP; Hotta,
Hajime, Funabashi, Chiba, JP

⑤④ Anti-Bräunungskosmetikum

Ein neues Anti-Bräunungskosmetikum umfaßt 1 bis 25 Gew.-% feines, teilchenförmiges Zinkoxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 70 bis 300 m μ . Das Mittel streut und absorbiert Ultraviolettstrahlen, insbesondere solche im UV-A-Bereich.

Das Mittel verhindert bei der menschlichen Haut die Bildung von Flecken und Sommersprossen und unterdrückt die Alterung der Haut.

DE 3642794 A1

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Anti-Bräunungskosmetikum, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 25 Gew.% feines, teilchenförmiges Zinkoxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 70 bis 300 m μ umfaßt.
- 5 2. Anti-Bräunungskosmetikum, dadurch gekennzeichnet, daß es feines, teilchenförmiges Titanoxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 30 bis 70 m μ und 1 bis 25 Gew.% feines, teilchenförmiges Zinkoxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 70 bis 300 m μ umfaßt.
3. Anti-Bräunungskosmetikum nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das feine, teilchenförmige Zinkoxid und/oder das feine, teilchenförmige Titanoxid hydrophobisiert sind.
- 10 4. Anti-Bräunungskosmetikum nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrophobisierungsbehandlung mit Methylwasserstoffpolysiloxan oder Dimethylpolysiloxan durchgeführt wird.
5. Anti-Bräunungskosmetikum nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das feine, teilchenförmige Titanoxid in einer Rutil-Typ-Kristallform vorliegt.

15

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kosmetisches Mittel zur Vermeidung von Sonnenbräunung (im folgenden auch als "Anti-Bräunungskosmetikum" bezeichnet), und zwar insbesondere ein derartiges Mittel, welches ein spezielles Zinkoxid umfaßt und Ultraviolettstrahlen streut oder absorbiert, insbesondere solche im UV-A-Bereich, welche für die Haut schädlich sind. Die Haut kann mittels des erfindungsgemäßen Anti-Bräunungskosmetikums gegen Sonnenbräunung geschützt werden, so daß es nicht zur Ausbildung von Flecken oder Sommersprossen kommt. Außerdem kann die Haut vor dem Altern bewahrt werden.

Herkömmlicherweise hat man als Anti-Bräunungskosmetikum Ultraviolett-Absorber oder Titanoxid mit einer speziellen Teilchengröße verwendet. Derartige Anti-Bräunungskosmetika absorbieren oder streuen UV-Strahlen mit Wellenlängen im Hochenergiebereich nahe 250 bis 350 nm, durch welche die Haut verbrannt werden kann.

Im Zuge neuerer Untersuchungen der Schädlichkeit von UV-Strahlen hat man festgestellt, daß UV-Strahlen im UV-A-Bereich von 320 bis 400 nm, durch welche die Haut gebräunt wird, Flecken und Sommersprossen verursachen und die Alterung der Haut fördern. Daher werden UV-Strahlen im UV-A-Bereich sowie UV-Strahlen im UV-B-Bereich von 250 bis 320 nm, welche einen Sonnenbrand verursachen, als schädlich für die Haut angesehen. Im Hinblick auf diese Erkenntnisse hat man kürzlich Absorber für UV-Strahlen des UV-A-Bereichs entwickelt (siehe JP-OS 62 517/1984).

Bei diesen UV-Strahlen (UV-A)-Absorbern handelt es sich jedoch um organische Verbindungen. Es treten demgemäß verschiedene Probleme hinsichtlich der Sicherheit und des langanhaltenden Effekts auf.

35 Andererseits wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt hinsichtlich der Absorption und Streuung von UV-Strahlen. Dabei hat man festgestellt, daß bestimmte Arten von anorganischen Pulvern einen starken Effekt ausüben, insbesondere hinsichtlich der Unterbrechung oder Störung von UV-Strahlen.

Es ist allgemein bekannt, daß ein Pulver, welches einen höheren Reflexionsindex aufweist, auch eine größere Abdeckkraft hat und einen größeren UV-Strahlen-Unterbrechungseffekt. Bei Bestimmung der optischen Durchlässigkeit verschiedener Metalloxide (solche, welche herkömmlicherweise für Kosmetika verwendet werden mit Teilchengrößen von 0,5 μ), die einen hohen Reflexionsindex haben, wurde bestätigt, daß die optische Durchlässigkeit im Wellenlängenbereich von 250 bis 700 nm im wesentlichen konstant ist (Fig. 1).

Die einen ausreichenden UV-Schutzeffekt besitzenden Metalloxide weisen somit ein Übermaß an Abdeckkraft auf, was bei den Anwendern ein nicht akzeptierbares Gefühl erzeugt. Diese Metalloxide sind daher als Bestandteil von Anti-Bräunungskosmetika nicht geeignet, wenn sie auch leicht erhältlich sind.

45 Bisher stehen keine Absorber für UV-Strahlen im UV-A-Bereich zur Verfügung, welche harmlos sind, die Anforderungen erfüllen, die an ihre Verwendung gestellt werden, und darüber hinaus leicht und kostengünstig zur Verfügung stehen.

Ausgehend von diesem Stand der Technik, haben die Erfinder Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, 50 solche kosmetischen Mittel zu entwickeln, welche leicht zu geringen Kosten erhältlich sind, mit hoher Sicherheit anwendbar sind und eine hohe Schutzwirkung gegen UV-Strahlen des UV-A-Bereichs aufweisen. Von den Erfindern wurde bei der Bestimmung der optischen Durchlässigkeit von Metalloxiden (Fig. 1) festgestellt, daß Zinkoxid eine — wenn auch geringe — Absorption bei 370 nm aufweist. Als Ergebnis weiterer Untersuchungen wurde festgestellt, daß Zinkoxid einer bestimmten Teilchengröße selektiv die Durchlässigkeit von Licht im UV-A-Bereich verringert und daß man ein Anti-Bräunungskosmetikum mit einem ausgezeichneten transparent-Feeling erhalten kann, indem man ein derartiges Zinkoxid in einer bestimmten Menge einverleibt.

Es wurde ferner festgestellt, daß man dann, wenn ein spezielles Titanoxid in Kombination mit dem obigen feinteiligen Zinkoxid einverleibt wird, ein Anti-Bräunungskosmetikum erhält, welches für UV-Strahlen sowohl im UV-A- als auch im UV-B-Bereich wirksam ist und hervorragende Eigenschaften hinsichtlich Sicherheit bei 60 der Anwendung und langanhaltenden Effekt aufweist.

Die vorliegende Erfindung beruht auf diesen Untersuchungsergebnissen. Gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung wird ein Anti-Bräunungskosmetikum geschaffen, welches 1 bis 25 Gew.% feinteiliges Zinkoxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 70 bis 300 m μ umfaßt. Gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung wird ein Anti-Bräunungskosmetikum geschaffen, welches außer den erwähnten Zinkoxidteilchen Titanoxid mit einer Teilchengröße von 30 bis 70 m μ als weitere Komponente umfaßt.

65 Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen erläutert; es zeigen

Fig. 1 eine graphische Darstellung, wobei die Durchlässigkeit verschiedener Metalloxide mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von etwa 0,5 μ gegen die Wellenlängen im Bereich von 250 bis 700 nm aufgetragen

ist;

Fig. 2 eine graphische Darstellung, in der die Durchlässigkeit von Zinkoxid mit verschiedenen Teilchengrößen gegen die Strahlen eines Wellenlängenbereichs von 250 bis 700 nm aufgetragen ist;

Fig. 3 eine graphische Darstellung, in der die Beziehung zwischen der Minimum-Durchlässigkeit und einer durchschnittlichen Teilchengröße von Zinkoxid dargestellt ist;

Fig. 4 eine graphische Darstellung, in der die Durchlässigkeit der jeweiligen Puder-Foundations, die in Beispiel 5 erhalten werden, gegen die Strahlen mit einer Welllänge von 250 bis 700 nm dargestellt ist;

Fig. 5 eine graphische Darstellung, in der die Durchlässigkeit von Titanoxiden mit unterschiedlichen Teilchengrößen gegen die Strahlen einer Wellenlänge von 250 bis 700 nm dargestellt ist; und

Fig. 6 eine graphische Darstellung, in der die Durchlässigkeit von hydrophobisiertem Titanoxid gegen die Strahlen einer Wellenlänge von 250 bis 700 nm dargestellt ist.

Das Zinkoxid, welches dem erfindungsgemäßen, kosmetischen Mittel einverleibt werden soll, liegt in Form feiner Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 70 bis 300 mμ vor. Die durchschnittliche Teilchengröße bezieht sich im vorliegenden Text auf einen Durchmesser, umgerechnet aus der meso-Poren-spezifischen Oberfläche, welche bestimmt wird mittels der t-Plot-Methode (Teilchengröße, berechnet unter Ausschluß der spezifischen Oberfläche von Mikroporen mit weniger als 20 Å). Im Detail kann die durchschnittliche Teilchengröße D (μ), unter Annahme einer sphärischen Teilchenform, erhalten werden nach der folgenden Gleichung

$$D = 6/\rho S,$$

wobei S (m²/g) eine meso-Poren-spezifische Oberfläche bedeutet und ρ (g/cm³) die Dichte ist.

Falls die Teilchengröße des erfindungsgemäß eingesetzten Zinkoxids kleiner als 70 mμ ist, wird es transparent (lichtdurchlässig), und zwar sowohl für Strahlen des sichtbaren Wellenlängenbereichs als auch des UV-Wellenlängenbereichs. Falls andererseits die Teilchengröße größer als 300 mμ ist, steigt die Abdeckkraft an und die Schutzwirkung für Strahlen des UV-A-Bereichs wird unzureichend.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Zinkoxid kann mittels beliebiger, bekannter Verfahren hergestellt werden. Die bekannten Verfahren sind beispielsweise ein indirektes Verfahren (französisches Verfahren), bei dem Zinkoxid erhalten wird, indem man metallisches Zink schmilzt, um es zu verdampfen, und anschließend in der Gasphase oxidiert; ein direktes Verfahren (amerikanisches Verfahren), bei dem Zinkoxid erhalten wird durch Sintern und Reduzieren von Zinkerzen zusammen mit Koks und nachfolgende Oxidation des erhaltenen metallischen Zinks; sowie ein nasses Verfahren, bei dem ein wasserlösliches Zinksalz, wie Zinkchlorid und Zinksulfat, als Ausgangsmaterial verwendet wird und Zinkoxid erhalten wird, indem man die Salze kristallisiert und sintert. Mittels dieser erwähnten direkten bzw. indirekten Methoden kann man Zinkoxid mit einer Teilchengröße von 300 bis 800 mμ bzw. etwa 600 bis 700 mμ erhalten. Das erhaltene Zinkoxid kann je nach den Anforderungen weiter pulverisiert werden. Im Falle des nassen Verfahrens kann man Zinkoxid mit einer Teilchengröße von über 70 mμ erhalten, indem man die Kristallwachstumsbedingungen steuert. Bei der indirekten Methode erhält man Teilchen mit einer angestrebten Teilchengröße, indem man die Reaktionsbedingungen der Gasphasenoxidation steuert, z. B. die Reaktionstemperatur, die Zinkkonzentration und die Sauerstoffkonzentration auf niedrige Werte einstellt.

Das Zinkoxid wird dem Kosmetikum in einer Menge von 1 bis 25 Gew.% (im folgenden einfach als "%“ bezeichnet) einverleibt. Eine zweckentsprechende Menge kann je nach dem Typ des Kosmetikums ausgewählt werden. Beispielsweise wird im Falle der Herstellung von Cremes die Einverleibung einer Menge von 1 bis 10% bevorzugt, um die gewünschten Effekte zu erzielen, ohne daß ein Rauigkeits- oder Reibungsgefühl auftritt. Im Falle der Herstellung eines Systems, wie eines Make-up-Kosmetikums, bei dem eine große Menge Puder einverleibt wird, kann man 5 bis 25% Zinkoxid einverleiben.

Die Teilchengröße des Titanoxids, welches erfindungsgemäß bei der zweiten Ausführungsform der Erfindung eingesetzt wird, beträgt vorzugsweise 30 bis 70 mμ. Besonders bevorzugt ist ein Titanoxid vom Rutil-Typ mit einer Teilchengröße von 40 bis 70 mμ. Titanoxid wird beispielsweise mittels des nassen Verfahrens hergestellt. Dabei kann ein Titanoxid vom Rutil-Typ erhalten werden, indem man Ilmenit mit Schwefelsäure behandelt und in Titanoxysulfat überführt und die durch Hydrolyse des Titanoxysulfats erhaltene meta-Titansäure bei einer Temperatur von etwa 1000°C calciniert. Die Teilchengröße kann durch eine Pulverisation gesteuert werden, nachdem man das Titanoxid vom Rutil-Typ erhalten hat, oder durch eine Pulverisation, nachdem man die Hydrophobisierungsbehandlung, die weiter unten beschrieben wird, durchgeführt hat. Vorzugsweise wird jedoch die Teilchengröße bei der Hydrolysestufe oder der Calciniierungsstufe eingestellt. Das Titanoxid vom Rutil-Typ mit einer Teilchengröße von 40 bis 70 mμ zeigt eine gesteigerte Absorption und Streuung von Strahlen des UV-A-Bereichs nahe 320 nm zusätzlich zu den Strahlen im UV-B-Bereich. Folglich kann gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung das Eindringen von Strahlen aus dem gesamten Bereich einschließlich des UV-B-Bereichs und des UV-A-Bereichs verhindert werden durch die kombinierte Verwendung von Titanoxid mit Zinkoxid, das eine UV-A-Absorption bei einer höheren Wellenlänge nahe 370 nm zeigt. Auf diese Weise wird ein besonders vorteilhaftes Anti-Bräunungskosmetikum erhalten. Titanoxid mit einer anderen Kristallform als das Titanoxid vom Rutil-Typ, wie ein Titanoxid vom Anatas-Typ, hat ein Absorptionsmaximum für Wellenlängen des UV-B-Bereichs. Dennoch kann auch der UV-A-Bereich mit kleinerer Wellenlänge ebenfalls in gewissem Maße abgedeckt werden, indem man die einverleibte Menge steigert. Diese Titanoxide werden in Mengen von 1 bis 20% und vorzugsweise von 5 bis 10% eingesetzt.

Zinkoxid und Titanoxid, wie sie vorstehend beschrieben wurden, gewährleisten zufriedenstellende Effekte, wenn sie allein für sich verwendet werden. Man kann diese Pulver jedoch auch hydrophobisieren durch Behandlung mit Siliconölen, Metallseifen, Dialkylphosphat oder dergl. Durch die Hydrophobisierungsbehandlung wird

das Reibungsgefühl von Zinkoxid oder Titanoxid verringert und die Ausbreitbarkeit und Wasserfestigkeit werden verbessert. Sie können daher stabil in einer Grundlage (Basis) von Kosmetika dispergiert werden. Bevorzugte Mittel für die Hydrophobisierungsbehandlung sind Siliconöle und insbesondere Methylwasserstoffpolysiloxan, Dimethylpolysiloxan und dergl. Die Behandlung mit den Siliconölen kann durchgeführt werden, ohne eine Koagulation von Zinkoxid- oder Titanoxidteilchen zu verursachen. Die Wasserfestigkeit kann auf diese Weise extrem verbessert werden.

Die Hydrophobisierungsbehandlung wird beispielsweise durchgeführt, indem man Titanoxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 40 bis 70 m μ und Siliconöle, die in einem Lösungsmittel gelöst sind, in ausreichendem Maße miteinander vermischt, während man die Mischung in einem langsam laufenden Mischer erhitzt. Das Lösungsmittel wird anschließend abdestilliert und daraufhin eine Hitzebehandlung bei 90 bis 450°C durchgeführt. Die hierbei verwendete Menge an Lösungsmittel (Siliconöl + Lösungsmittel) ist derart, daß das Lösungsmittel eine vollständige Sinterung des Zinkoxids oder Titanoxids herbeiführen kann oder die Oxide in einen Aufschlammzustand bringen kann, vorzugsweise in der gleichen Menge wie die für Zinkoxid oder Titanoxid. Vor der Hydrophobisierungsbehandlung kann das Titanoxid oder Zinkoxid einer Vorbehandlung mit Silica und/oder Alumina unterworfen werden.

Da Titanoxid eine hohe Oberflächenaktivität aufweist, neigt es zur Koagulierung und läßt sich schlecht dispergieren. Außerdem hat es katalytische Eigenschaften, so daß andere kosmetische Bestandteile abgebaut werden. Folglich ist die Hydrophobisierungsbehandlung bei Titanoxid besonders bevorzugt, um kosmetische Mittel mit hoher Qualität zu erhalten.

Bei den kosmetischen Mitteln der vorliegenden Erfindung kann man eine Verbindung mit der Fähigkeit zur Absorption von UV-Strahlen im UV-B-Bereich ebenfalls einverleiben. Beispiele solcher Verbindungen umfassen solche organischen Verbindungen mit einer maximalen Absorptionswirkung bei 280 bis 330 nm, z. B. 2-Ethylhexyl-p-methoxycinnamat und 2-Ethylhexyl-p-dimethylaminobenzoat. Die obigen Verbindungen können in einer Menge von 0,5 bis 10% und vorzugsweise von 1 bis 5% einverleibt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen, kosmetischen Mittel ist der oben beschriebene UV-Absorber einem kosmetischen Träger einverleibt. Auf diese Weise können verschiedene Typen von kosmetischen Mitteln hergestellt werden.

Beispielsweise kann man durch Einverleibung von Füllpigment, färbendem Pigment, Öl und Formgebungsmittel Foundations herstellen; durch Einverleibung von Öl, Wasser und Emulgator kann man Cremes herstellen; durch Einverleibung von Öl, Wasser, Solubilisationsmittel und niederem Alkohol kann man Lotionen herstellen; und durch Einverleibung von Öl und Farbstoff kann man Lippenstifte herstellen.

Der Handelswert der erfindungsgemäßen Kosmetika kann weiter gesteigert werden durch Zugabe eines Feuchthaltemittels, Parfüms, Antioxidans, Korrosionsschutzmittels oder dergl.

Das kosmetische Mittel gemäß vorliegender Erfindung kann die menschliche Haut vor dem Auftreten von Flecken und Sommersprossen schützen und die Alterung der Haut unterdrücken, und zwar dadurch, daß UV-Strahlen des UV-A-Bereichs (und des UV-B-Bereichs) gestreut und absorbiert werden und auf diese Weise eine Sonnenbräunung verhindert wird. Darüber hinaus hat das einverleibte Zinkoxid einen adstringierenden Effekt auf die Haut, was insbesondere bei Hautpflegekosmetika oder bei Kosmetika, welche in der Sommersaison verwendet werden, von besonderer Bedeutung ist.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert.

Beispiel 1

Der Effekt der Teilchengröße von Zinkoxid auf die optische Durchlässigkeit wird untersucht. Zinkoxidpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 30, 50, 250, 500 und 1000 m μ werden jeweils in einer Menge von 1 Gew.% in einem Diisostearylmalat dispergiert und anschließend zwischen Quarzglaszellen placiert mit einer Dicke von 0,03 mm. Die optische Durchlässigkeit wird mittels eines Spektrophotometers (Modell MPS 2000 der Shimazu Seisakusho) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 gezeigt. Die Figur zeigt, daß das erfindungsgemäß eingesetzte Zinkoxid (durchschnittliche Teilchengröße von 250 m μ) eine bemerkenswert gesteigerte Absorption im Bereich der Wellenlänge bei 370 nm aufweist.

Beispiel 2

Die optische Durchlässigkeit der in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Zinkoxidpulver wird bestimmt. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 dargestellt. Aus dieser Figur geht hervor, daß eine bemerkenswerte Verringerung der optischen Durchlässigkeit beobachtet wird bei der durchschnittlichen Teilchengröße von 70 bis 300 m μ .

Symbol	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Produkt-name	ZINCA-20	ultrafeines ZnO-Pulver	EXTRAFINE GRAIN ZINC OXIDE	-	-	ultrafeines Zinkpulver	-	-	Zinkpulver Nr.1
Hersteller	Sakai Kogyo K. K.	Mitsubishi Kinzoku	Sumitomo Kinzoku	-	-	wie a	-	-	wie a
Herstellungsverfahren	nasses Verfahren Zinkchlorid ↓ Zinkcarbonat (Calcinier.) ↓ Zinkoxid	nasses Verfahren 205319/1982) Zinkionen-lösung ↓ Zinkoxalat ↓ Zinkoxid	indirektes Verfahren metall. Zink ↓ Zinkoxid	wie c (die Reaktionsbedingungen der Gasphasenoxidation werden kontrolliert)	wie c	indirektes Verfahren, gefolgt von nasser Pulverisierung	wie c (die Reaktionsbedingungen der Gasphasenoxidation werden kontrolliert)	indirektes Verfahren, gefolgt von nasser Pulverisierung	indirektes Verfahren
durchschnittliche Teilchen-größe (mμ)	40,7	44,3	96,4	114	120	156	157	250	527
Minimum-durchlässigkeit (%)	96,0	84,3	44,7	44,8	44,7	48,1	49,2	55,0	75,8
Wellenlänge bei Minimum-durchlässigkeit (nm)	360	364	370	370	370	372	372	372	373

Beispiel 3

	Anti-Bräunungslotion	%
	(1) Ethanol	10
5	(2) Glycerin	4
	(3) Zinkoxid: durchschn. Teilchengröße von 120 mμ (erhalten durch indir. Verfahren)	3
	(4) Titanoxid (200 bis 300 mμ)	2
	(5) UV-Absorber (2-Ethylhexyl-p-methoxycinnamat)	0,5
10	(6) Campher	0,15
	(7) Parfüm	geringe Menge
	(8) gereinigtes Wasser	geeignete Menge

Die Bestandteile (1), (2), (5) und (7) werden vermischt und aufgelöst und zu einer Lösung gegeben, die durch Dispergieren der Bestandteile (3) und (4) in (8), das den Bestandteil (6) enthält, hergestellt wird. Das Gemisch wird gut gerührt und zu einem Produkt verarbeitet.

Beispiel 4

20	Anti-Bräunungscreme	%
	(1) Bienenwachs	5,5
	(2) Cetan	4,5
	(3) hydriertes Lanolin	7
	(4) Squalen	33
25	(5) Fettsäureglycerin	3,5
	(6) oleophiles Glycerin-monostearat	2
	(7) Polyoxyethylen(20)-sorbitan-monolaurat	2
	(8) Zinkoxid (durchschn. Teilchengröße = 157 mμ; erhalten durch das indirekte Verfahren)	8
30	(9) Parfüm	geringe Menge
	(10) Konservierungsmittel	geeignete Menge
	(11) Antioxidans	dito
	(12) Propylenglykol	4,5
35	(13) gereinigtes Wasser	geeignete Menge

Die Bestandteile (8), (10), (12) und (13) werden unter Rühren vermischt und dann bei 70°C gehalten (wäßrige Phase). Die anderen Bestandteile werden vermischt und unter Erhitzen gelöst und bei 70°C gehalten. Die dabei erhaltene Ölphase wird in die obige wäßrige Phase eingeleitet und das Gemisch voremulgiert und dann mittels eines Homogenizers emulgiert. Die resultierende Emulsion wird auf 30°C abgekühlt.

Beispiel 5

Anti-Bräunungspuder-Foundation

Bestandteil	einverleibte Menge (%)	
	Beispiel 5	Vgl. Beispiel 1
(1) Glimmer	geeignete Menge	
50 (2) Talkum	20	20
(3) Zinkoxid (durchschnittliche Teilchengröße = 156 mμ; Pulverisat des nach dem Verfahren erhaltenen Produkts)	10	-
(4) Rutil-Titanoxid (durchschnittl. Teilchengröße = 50 mμ)	10	10
60 (5) Titanoxid (durchschnittliche Teilchengröße = 200-300 mμ)	8	8
(6) rotes Eisenoxid	0,8	0,8
65 (7) gelbes Eisenoxid	2,5	2,5
(8) schwarzes Eisenoxid	0,1	0,1
(9) flüssiges Paraffin	8	8

Fortsetzung

Bestandteil	einverleibte Menge (%)	
	Beispiel 5	Vgl. Beispiel 1
(10) Bienenwachs	2	2
(11) Konservierungsmittel	geeignete Menge	
(12) Parfüm	geringe Menge	

Herstellungsverfahren:

Die Bestandteile (1) bis (8) werden vermischt und pulverisiert. Sie werden in einen Hochgeschwindigkeitsmischer gefüllt. Die Bestandteile (9) bis (11), die bei 80°C aufgelöst und vermischt wurden, werden zugegeben und das Ganze wird homogenisiert. Nach Zumischen des Bestandteils (12) wird das Gemisch erneut pulverisiert und durch ein Sieb gegeben. Anschließend wird auf einer Metallscheibe eine Druckformung durchgeführt.

Die optische Durchlässigkeit wird an der auf diese Weise erhaltenen Puder-Foundation gemessen sowie an einem im Handel erhältlichen Produkt A (enthaltend Titanoxid mit 200 bis 300 mμ und mit geringer UV-A-Absorption, das als Pigment verwendet wird), und zwar gegenüber Licht von 250 bis 700 nm. Bei der Messung wird Diisostearylmalat als Medium verwendet, in dem 10 Gew.% der jeweiligen Foundation dispergiert wird. Die Masse wird zwischen Quarzglaszellen von 0,03 mm Dicke gegeben und die optische Durchlässigkeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 dargestellt. Aus dieser Figur geht hervor, daß die Foundation des Vergleichsbeispiels 1 Strahlen des UV-B-Bereichs, welche Sonnenbrand verursachen, absorbiert und streut, und zwar aufgrund des Effekts des Titanoxids mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 50 mμ. Demgegenüber absorbiert und streut die Foundation von Beispiel 5 die Strahlen im UV-A- und UV-B-Bereich aufgrund des Effekts von sowohl dem Titanoxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 50 mμ als auch dem Zinkoxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 156 mμ. Die Foundation des Beispiels 5 zeigt eine schwache Abdeckkraft im sichtbaren Bereich, verglichen mit der des im Handel erhältlichen Produkts A.

Beispiel 6

Cremige Foundation	%	
(1) Stearinsäure	5,0	
(2) oleophiles Glycerin-monostearat	2,5	
(3) Cetostearylalkohol	1	
(4) Propylenglykol-monolaurat	3	35
(5) Squalen	7	
(6) Olivenöl	8	
(7) Butyl-p-oxybenzoat	geeignete Menge	
(8) gereinigtes Wasser	geeignete Menge	
(9) Triethanolamin	1,2	40
(10) Sorbit	3	
(11) Methyl-p-oxybenzoat	geeignete Menge	
(12) Titanoxid (200—300 mμ)	10	
(13) Talkum	5	
(14) färbendes Pigment (0,8% rotes Eisenoxid, 2,5% gelbes Eisenoxid und 0,1% schwarzes Eisenoxid)	3,4	45
(15) Zinkoxid (durchschn. Teilchengröße = 128 mμ; erhalten nach dem nassen Verfahren)	11	
(16) Parfüm	geringe Menge	

Die Pigment-Bestandteile (12) bis (15) werden vermischt und pulverisiert. Eine Lösung, umfassend ein Gemisch der Bestandteile (8) bis (11) der wäßrigen Phase, wird gesondert hergestellt. Dazu gibt man die pulverisierten Pigment und dispergiert die Pigmente und erhitzt anschließend bei 75°C. Die Bestandteile der Ölphase (1) bis (7) werden zur Auflösung auf 80°C erhitzt und unter Rühren zu der zuvor konditionierten, wäßrigen Phase gegeben und emulgiert. Die Emulsion wird unter Rühren abgekühlt und der Bestandteil (16) bei 50°C zugesetzt. Unter Rühren wird auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 7

Lippenstift	%	
(1) Bienenwachs	18	60
(2) mikrokristallines Wachs	12	
(3) Paraffinwachs	5	
(4) Carnaubawachs	7	
(5) Lanolin	8	65
(6) Jojobaöl	Rest	
(7) flüssiges Paraffin	12	
(8) Isopropylpalmitat	8	

	(9) mit Silicon bedecktes Titanoxid (40 mμ)	5
	(10) Zinkoxid (durchschn. Teilchengröße = 100 mμ; erhalten nach dem indirekten Verfahren)	5
	(11) färbendes Mittel	geeignete Menge
5	(12) Antioxidans	geeignete Menge
	(13) Parfüm	geeignete Menge

Die Bestandteile (9), (10) und (11) werden zu einer Portion des Bestandteils (6) gegeben und dann in einer Walzenmühle behandelt. Die Bestandteile (1) bis (5), (7), (8) und (12) werden vermischt und zusammen mit der restlichen Portion des Bestandteils (6) aufgelöst. Dazu wird das in der Walzenmühle behandelte Produkt gegeben und einförmig dispergiert. Schließlich wird der Bestandteil (13) zugesetzt und nach dem Vermischen in eine Form gegossen, abgekühlt und dann der erhaltene Stift in einen Behälter eingesetzt. Der so erhaltene Lippenstift zeigt eine hohe Dispergierwirkung und man beobachtet keine Sedimentation. Nach dem Auftragen auf die Lippen ist die Entfärbung gering.

15

Bezugsbeispiel 1

Es werden die unabhängigen Effekte hinsichtlich der Streuung und Absorption der Strahlen im UV-Bereich und im sichtbaren Bereich untersucht bei Titanoxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 35 bis 70 mμ, wie es bei der zweiten Ausführungsform der Erfindung verwendet wird. Die Ergebnisse sind nachstehend angegeben.

20

(Meßverfahren)

1 Gew.% Titanoxid wird in einem Medium (Isostearylmalat) dispergiert und die Dispersion zwischen Quarzellen von 0,03 mm Dicke gegeben und die Durchlässigkeit bei dem Wellenlängenbereich von 250 bis 700 nm unter Verwendung eines Spektrophotometers (Modell MPS-2000 der Shimazu Seisakusho) bestimmt.

25

(Ergebnisse)

30

Die Ergebnisse der Messung sind in Fig. 5 gezeigt. Titanoxid mit einer großen durchschnittlichen Teilchengröße (200 mμ) zeigt eine optische Durchlässigkeit, die im wesentlichen gleich groß ist für UV-Strahlen und sichtbare Strahlen. Titanoxid mit einer äußerst kleinen durchschnittlichen Teilchengröße (15 mμ) ist selektiv für UV-Strahlen, jedoch ist der Effekt nicht ausreichend. Andererseits zeigt Titanoxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 35 bis 75 mμ eine ausgezeichnete selektive Streuung und Absorption, insbesondere für UV-Strahlen bei einer Wellenlänge von 290 bis 350 nm. Dieser Wellenlängenbereich verursacht eine intensive Entzündung. Der Abdeckeffekt für optische Strahlen des sichtbaren Bereichs ist demgegenüber schwach. Unter allen untersuchten Proben weist Titanoxid mit einer Teilchengröße von 50 mμ den höchsten Unterbrechungs- bzw. Störeffekt auf und hat eine ausreichende Maximal-Unterbrechungs-Wellenlänge von 330 nm.

40

Bezugsbeispiel 2

Die Variation des UV-Strahlen-Absorptionseffekts von hydrophobisierten Titanoxid-Teilchen wird untersucht und die Ergebnisse sind nachstehend angegeben.

45

(Methode)

Titanoxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 50 bis 60 mμ und ein Hydrophobisierungsmittel, das in Trichlorethylen aufgelöst ist, werden unter Erhitzen in einem langsamlaufenden Mischer vermischt. Nach Abdestillation des Trichlorethylens wird das Gemisch auf 150°C erhitzt. Der Effekt der UV-Strahlen-Absorption des hydrophobisierten Titanoxids, das auf diese Weise erhalten wird, wurde auf gleiche Weise wie oben beschrieben gemessen.

50

(Ergebnisse)

55

Die Ergebnisse sind in Fig. 6 dargestellt. Aus Fig. 6 geht hervor, daß mit metallischer Seife behandeltes Titanoxid koagulierte. Man beobachtet eine bemerkenswerte Steigerung bei der UV-Strahlen-Durchlässigkeit. Falls jedoch das Titanoxid der Silicon-Behandlung unterworfen wurde (mittels 2% Methylenwasserstoffpolysiloxan), dann besitzt es im wesentlichen die gleichen UV-Unterbrechungseffekte wie nichtbehandeltes Titanoxid. Ferner weist das so erhaltene, hydrophobisierte Titanoxid eine verringerte Oberflächenaktivität auf und zeigt eine äußerst vorteilhafte Dispergierbarkeit mit einer kosmetischen Grundlage.

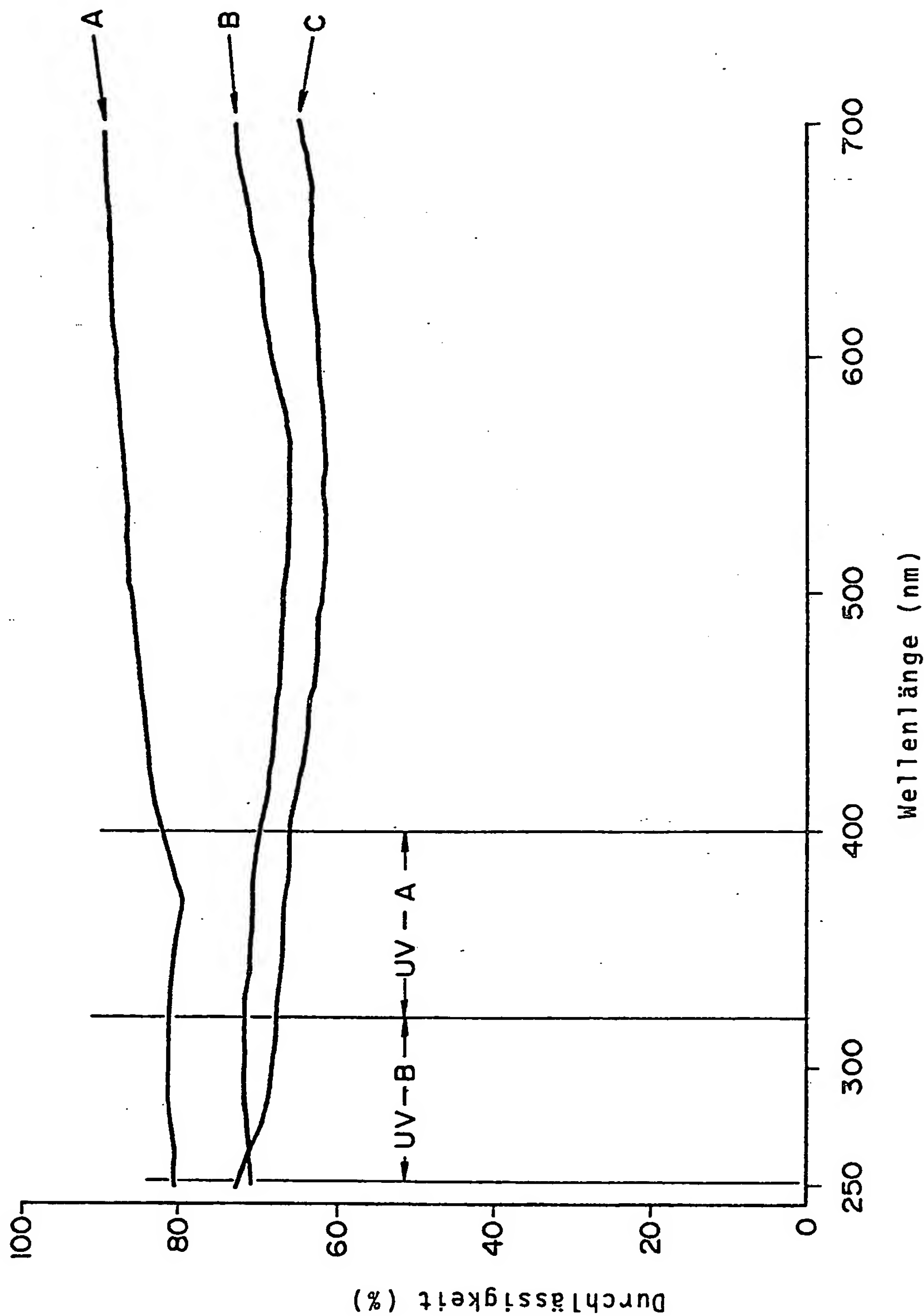
60

65

3642794

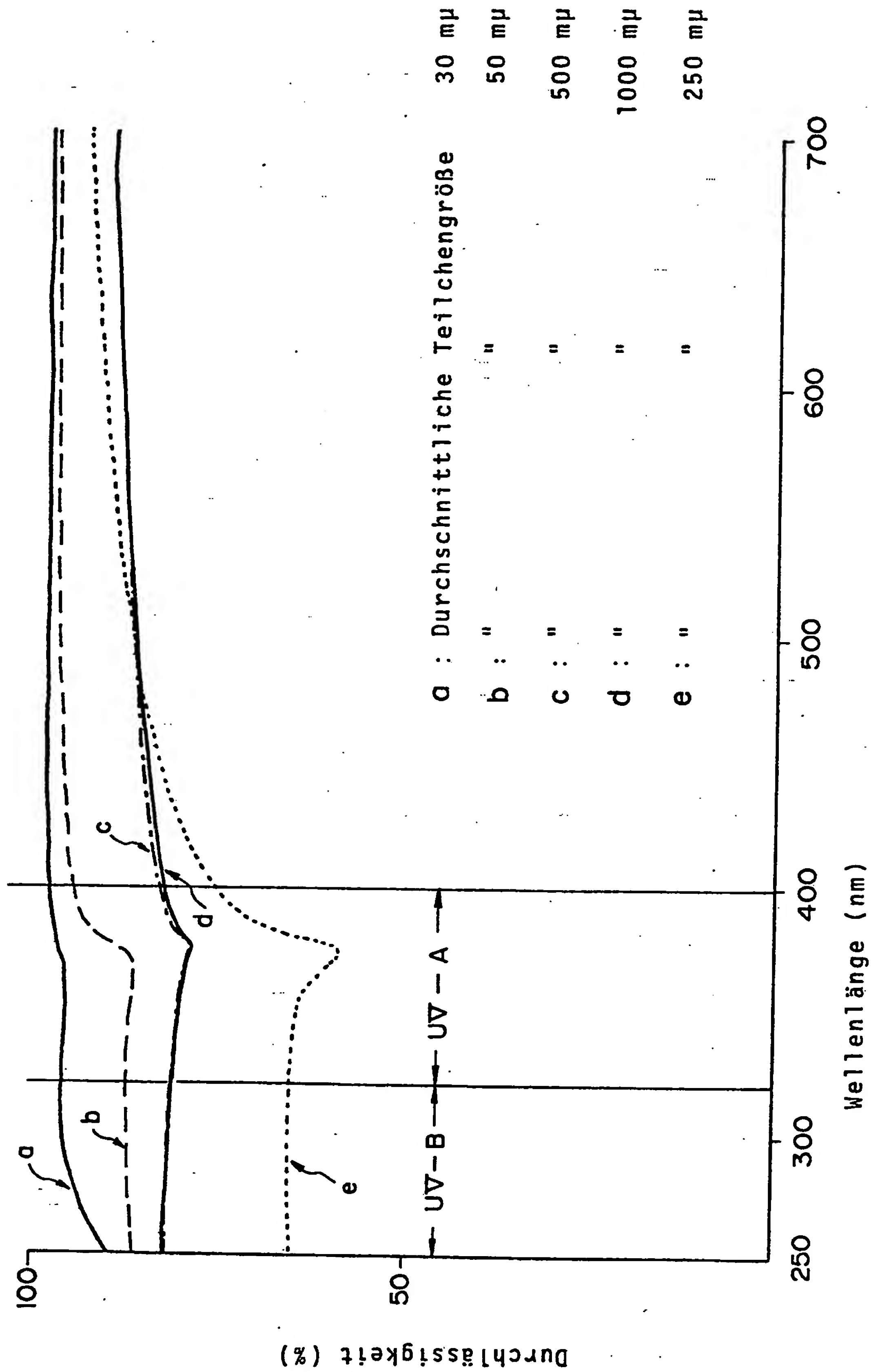
Nummer: 36 42 794
 Int. Cl.⁴: A 61 K 7/42
 Anmeldetag: 15. Dezember 1986
 Offenlegungstag: 19. Juni 1987

FIG. 1



A: Zinkoxid (0,5 μ) B: Eisen-III-oxid (0,5 μ) C: Titanoxid (0,4 μ)

FIG. 2



3642794

15.12.85

FIG. 3

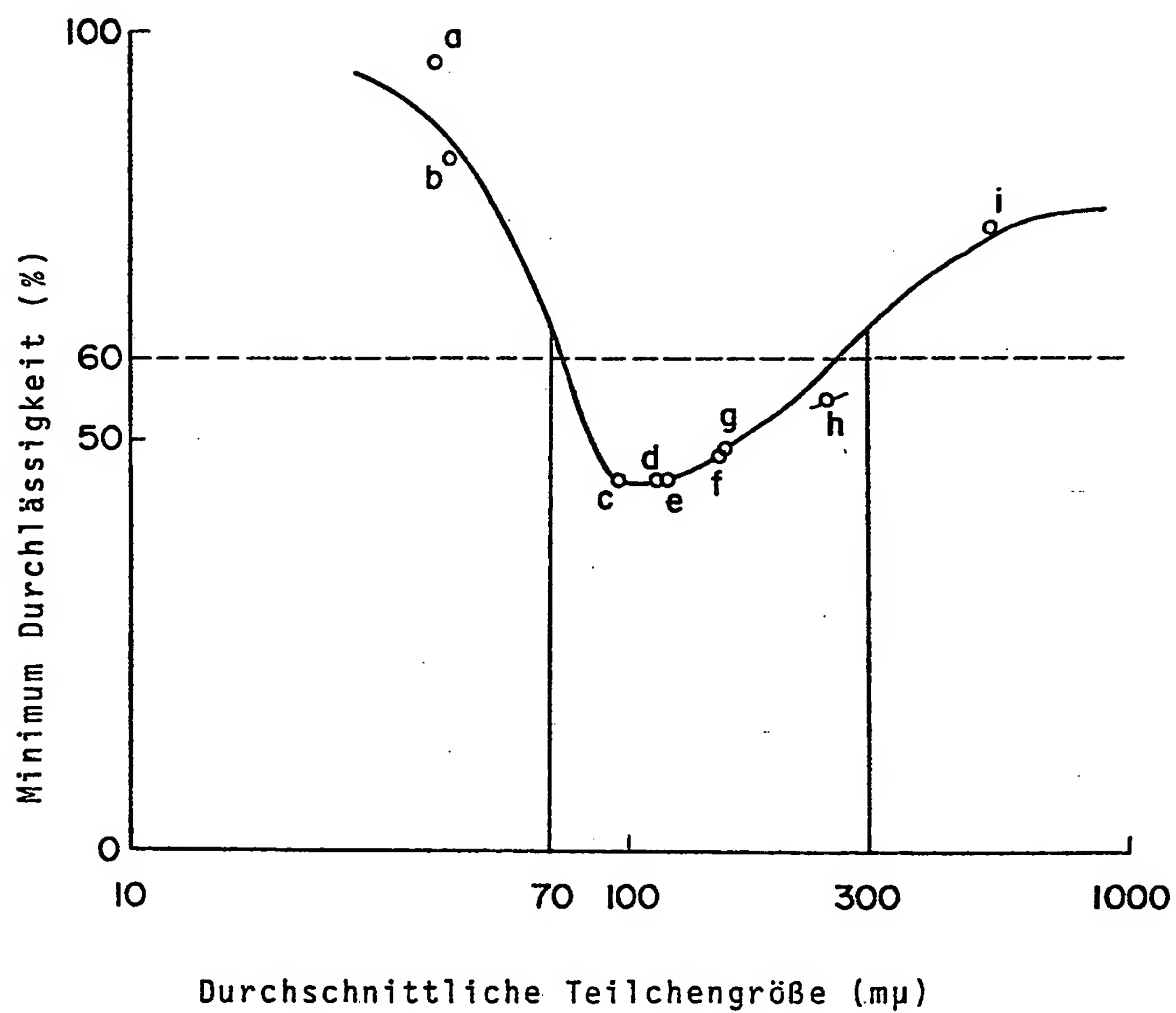
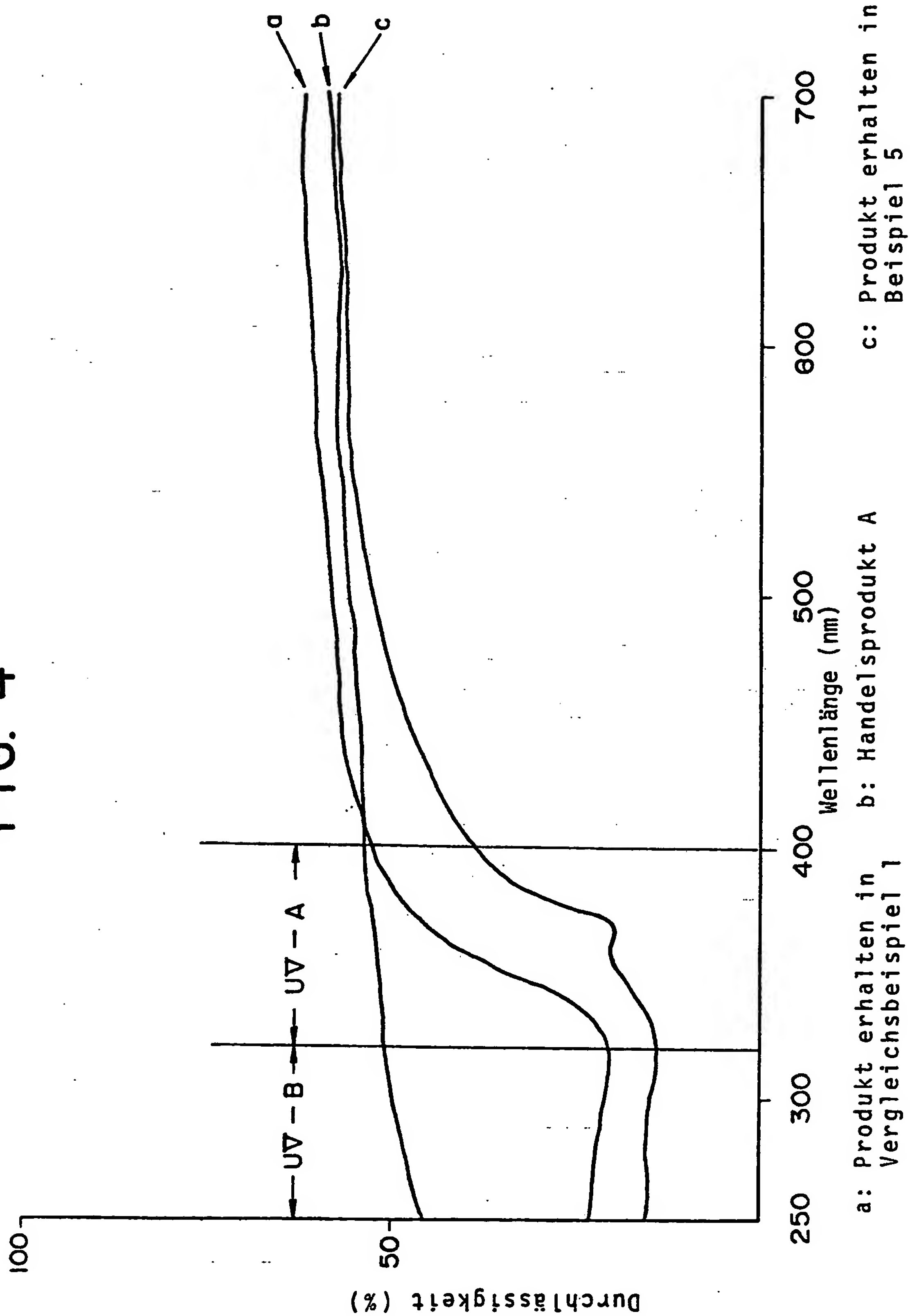
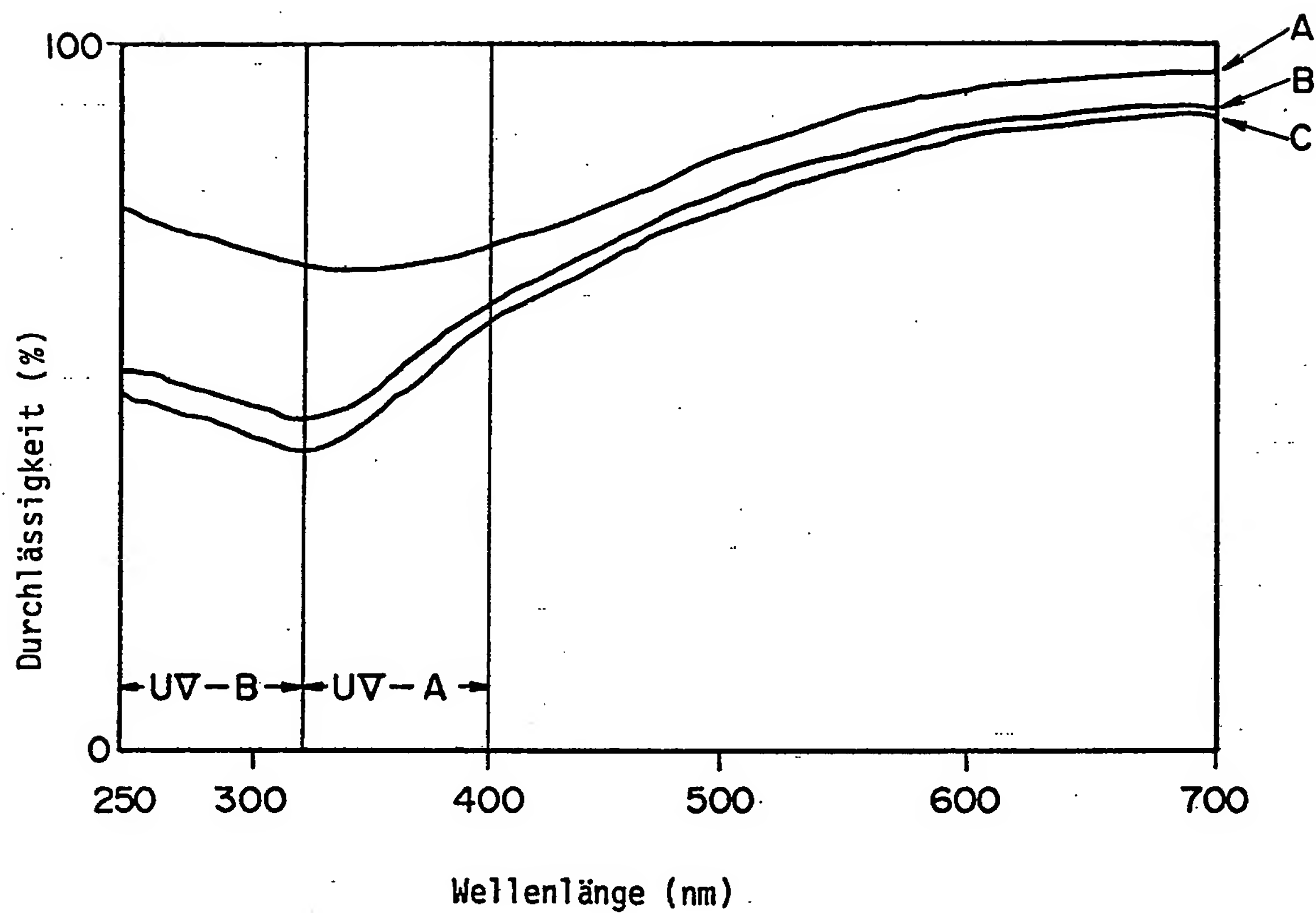


FIG. 4



3642794

FIG. 6



A: Titanoxid behandelt mit Metallseife

B: Titanoxid behandelt mit Silikon-Öl

C: Nichtbehandeltes Titanoxid

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.